PAT-NO: JP356127196A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56127196 A
TITLE: POLYOLEFIN HEAT ACCUMULATING BODY HAVING HEAT RESISTING FILM
PUBN-DATE: October 5, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAODA, HIROSHI	
KOSAKA, MINEO	
ASAHINA, TADASHI	
HAYAKAWA, KIYOSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A

APPL-NO: JP55031371
APPL-DATE: March 12, 1980

INT-CL (IPC): F28F023/00 , C08J007/10 , B32B027/32 , F24J003/02 , F28D017/00

US-CL-CURRENT: 427/551, 428/421, 428/521, 428/920

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent mutual fixation and nodulation of pellets by irradiating an ionization radiation to the pellets of polyolefin, and coating the surfaces of the pellets with a heat-resisting resin.

CONSTITUTION: Cobalt 60 gamma rays of 105 through 108 rad are irradiated onto the pellets of polyolefin to cause a bridge reaction between molecular chains thereof, to make it difficult to easily fluidize at a temperature more than the melting point thereof. Then, the surfaces of the pellets are coated with a heat resisting resin such as a fluorine resin, a silicon resin, vinyl chloride and the like. By these procedures, even when the temperature of a blown-in current heated by a heater 5 is changed above or below the melting point of polyolefin, nodulation of the polyolefin heat accumulating body is prevented.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑲ 日本国特許庁（JP）　　⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報（A）　　昭56—127196

⑤Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号
F 28 F 23/00		7380—3L
C 08 J 7/10		7415—4F
// B 32 B 27/32		7166—4F
F 24 J 3/02		6808—3L
F 28 D 17/00		7038—3L

⑬公開　昭和56年(1981)10月5日

発明の数　1
審査請求　有

（全 4 頁）

⑤④耐熱性被覆膜を有するポリオレフィン蓄熱体

⑳特　　願　昭55—31371
㉒出　　願　昭55(1980) 3月12日
⑦発　明　者　坪田博史
名古屋市北区城見通1丁目29番地
⑦発　明　者　小坂岑雄
津島市橋詰町1丁目15番地
⑦発　明　者　朝比奈正
名古屋市守山区小幡小六53番地
⑦発　明　者　早川浄
岐阜市安良田町2丁目10番地
⑦出　願　人　工業技術院長
⑦④指定代理人　工業技術院名古屋工業技術試験所長

明　　細　　書

1　発明の名称

耐熱性被覆膜を有するポリオレフィン蓄熱体

2　特許請求の範囲

1 結晶性ポリオレフィンの球体、棒状体または板状体などに 10^5 ～ 10^8 ラドの電離性放射線を照射し、その表面に耐熱性樹脂膜を被覆させてなることを特徴とする蓄熱体。

3　発明の詳細な説明

太陽熱や工場廃熱など、その発生量と発生時間が不確定な熱エネルギを、一時的に保存することにより、必要な時間に必要な量をそこから取出して使用するための、「蓄熱器」なる概念が、近年のエネルギ事情を背景として、重要な意味を持つようになつてきている。熱エネルギの貯蔵、すなわち、蓄熱に関係する技術は、次の3つのカテゴリーに大別することができる。

(1)　物質の顕熱の利用
(2)　物質の相変化に伴う潜熱の利用
(3)　化学反応熱の利用

(1)では水や岩石など、比熱の大きな物質が利用され、(2)では芒硝（$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$）、ハイポ（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）などの溶融潜熱が大なる物質が蓄熱材の候補となつている。(3)としては

$$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2O_2$$

のような可逆的反応が現在、開発されつつある。さて、本発明の蓄熱体は、前記(2)に属する潜熱利用型のものであるが、例示した芒硝やハイポなどの無機水和化合物が大部分、過冷却や相分離現象を起すため、蓄熱体として長期間安定な動作が困難であることに比較すると、過冷却や相分離の全くないポリオレフィンを主材とするため、安定な蓄熱動作を保証しうるものである。また、ポリオレフィンは、基本的に無害であり、例示した芒硝やハイポのように金属材料に対する腐食性を有しない利点がある。さらに、ポリオレフィンは工業有機材料のうちでも比較的安価であつて、経済的な蓄熱器を構成しうる可能性を有している。

しかし、工場製品としてのポリオレフィンを蓄熱体としてそのままで使用すると、(1)加熱・溶融

10/23/2003, EAST Version: 1.4.1

時において粘い融液となり、これが互いに融着して団塊化するので、熱媒体の流路を塞いだり、熱媒体との熱交換を悪化させる。また、何溶融時の体積膨張が大である故め、蓄熱器に大きな応力を発生させる。;などの不都合があつた。

本発明による蓄熱体は、ポリオレフインのこのような難点を除去することによつて、蓄熱材料として理想的な性質を付与させたものである。

すなわち、ポリオレフインにコバルト60ガンマ線、電子線などの電離性放射線を照射すると、その分子鎖間に架橋反応が起るため、ポリオレフインはその融点以上に加熱された場合にも容易に流動し難い性質を獲得するとともに、溶融時における体積膨張率が大幅に低下する。放射線照射後のポリオレフインは、そのままでも熱水またはエチレングリコール溶液用の蓄熱体として用いうるが、特に空気を熱媒体とする蓄熱器を構成して、これに蓄熱を行ない、長時間、ポリオレフインの融点以上の高温度に保持した場合に、軽度ながらポリオレフイン同士が融着し、全体が団塊化する傾向が認められた。そこで、本発明者らは経済的な団塊化防止方法について研究を進めた結果、電離性放射線照射したものにフツ素樹脂、シリコン樹脂、ポリイミドなどの耐熱性樹脂を表面被覆させることにより、ポリオレフインの団塊化を防止できることを見出し、本発明を完成した。

以下に本発明を実施例について説明する。まず、第1図のような蓄熱試験装置を制作し、その中に充填すべき、ポリオレフイン蓄熱体1について、後述するような種々の方法で団塊化防止のための処理を行つた。第1図において、2は断熱材層、3は鋼板製容器、4は多孔板、5は電気ヒータ、6は空気ポンプである。6から送入される空気を5で加熱し、その温度を熱電対7および温度メータ8で監視しつつ、蓄熱体1の層に吹込んでこれを昇温させる。このとき、吹込み空気の温度をポリオレフインの融点上1.5～2.5℃となるように一定とすると、ポリオレフインは溶融を起し、その融解熱に相当するエネルギをポリオレフイン内部に蓄積することになる。

次に、電気ヒータ5の出力を調節して、吹込み空気の温度を、ポリオレフインの融点より1.5～2.5℃下方になるようにすると、ポリオレフインはその融解熱を放出しつつ凝固を起し、この間、その融点に相当する一定温度の空気が第1図の試験装置の出口9に得られることになる。このとき用いられたポリオレフインは商品名 Sholex F6050C、直径約3㎜のポリエチレンペレツトである。このような蓄熱体が溶融・凝固の繰り返しにより、固塊化を起すと、蓄熱体の層の中の空気流路がせばめられ、効果的な蓄熱体／空気間の熱交換が不可能となるため、非常に不都合を生ずる。

そこで、団塊化防止を目的に、次に述べるような処理を行つて試料を準備した（実施例）。

(1) ポリエチレンに1.0⁶ラドのコバルト60ガンマ線を照射した。

(2) ポリエチレンに1.0⁷ラドのコバルト60ガンマ線を照射した。

(3) ポリエチレンに1.0⁸ラドのコバルト60ガンマ線を照射した。

(4) ポリエチレンに5×1.0⁷ラドのコバルト60ガンマ線を照射した後、水を加えたポリテトラフルオロエチレン・デイスパージョン液にひたし、よく振つて分散させたのち、102℃の空気恒温槽中で水分を蒸発・除去し、照射ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレン薄膜で被覆せしめた。

(5) ポリエチレンを(4)と同様にガンマ線照射処理したのち、シリコン樹脂モノマーを20重量%溶解せしめた溶剤中にひたし、よく振つて分散させたのち、適量の触媒を加え、115℃の空気恒温槽中で、全体を振とうさせながら、溶剤を蒸発・除去すると同時に、シリコン樹脂を重合させ、ポリエチレンペレツトの表面を、シリコン樹脂の薄膜で被覆せしめた。

(6) ポリエチレンに5×1.0⁷ラドのコバルト60ガンマ線を照射しながら、アルゴンガスにより塩化ビニール蒸気を送り込んで、

10/23/2003, EAST Version: 1.4.1

ポリエチレンと塩化ビニールを共存させ、ポリエチレンの表面に塩化ビニールをグラフト重合させ、被覆せしめた。

以上のような種々の処理を行つたポリオレフイン蓄熱体ペレットを第1図に示した試験装置内に装入し、既に説明を加えたような加熱と冷却を行つて、ポリエチレンの溶融と凝固を数～数十回にわたつて繰り返したのち、これを外部に取り出して、その団塊化の状況を観察した。この結果をまとめると次表のようであつた。

試料	繰返し回数	観察	団塊化防止効果の判定
(1)	6	溶融化して団塊化	不良
(2)	8	団塊化はしないが、とうもろこし様に固着	不良
(3)	1/6	一部分、軽度の固着	やや不良
(4)	1/6	固着せず	良好
(5)	1/6	固着せず	良好
(6)	1/6	ほとんど固着せず	良好

この試験によれば、ポリエチレンを照射処理のみの試料(1)～(3)では、なお、軽度の固着・団塊化が生ずるのに対し、フツ素樹脂、シリコン樹脂、塩化ビニールなどポリエチレンよりも高い融点を持つ耐熱性樹脂でその表面を被覆せしめた試料(4)～(6)は、ポリエチレンの溶融と凝固を数多く、繰した後でも、ほとんど固着を起しておらず、に個々のペレット粒子が分離して、ばらばらることが知られた。このように効果的、経済的な方法で、ポリオレフイン蓄熱材の固着・団塊化を防止できた点に本発明蓄熱体の特徴がある。処理した被覆膜は、水洗によつてもポリエチレン表面から離れず、強固に付着している。なお、上記(6)と同様の方法で、ポリイミド樹脂の薄膜を被覆することもできる。このような被覆膜の厚み処理条件により、種々に調節しうるが、一般は20～100ミクロンでその効果を十分に発揮しうる。また、耐熱性樹脂中にポリオレフインを埋設した形式の蓄熱体も製作可能であり、本発明の適用範囲は上記実施例に止まらない。

以上、説明してきたように、本発明蓄熱体は、ポリオレフインのペレットに適量の電離性放射線を照射して、架橋反応を起させ、その融点以上でも容易に流動させないようにすると共に、さらにその表面に耐熱性樹脂を被覆させることにより、ペレット相互の固着・団塊化を防止したものであつて、市販ポリオレフインを蓄熱材料として用いる場合の欠点を除去した点に大きな意義を有している。

なお、本蓄熱体は、球状、棒状、平板状、円管状など種々の形状において使用できるが、ポリオレフイン自身の熱伝導度が低い事情があり、蓄熱器の要求にもよるが、その直径（または厚み）を2～8mmにとることによつて、満足すべき熱応答性を持つ蓄熱器を構成しうる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例である蓄熱試験装置の構造図である。

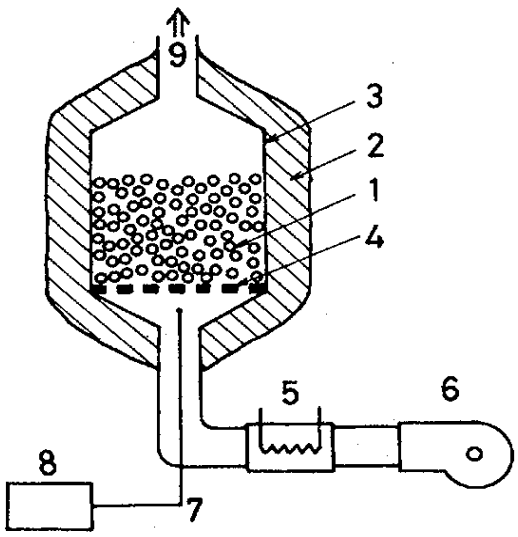
1 蓄熱体
2 断熱材
3 鋼板製容器
4 多孔板
5 電気ヒータ
6 空気ポンプ
7 熱電対
8 温度メータ
9 出口

特許出願人　工業技術院長　石坂誠一

指定代理人　工業技術院名古屋工業技術試験所長　犬飼

10/23/2003, EAST Version: 1.4.1

第1図



10/23/2003, EAST Version: 1.4.1